

ОБЩАЯ
ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

11

Научное издание

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 11

ЛИПИДЫ, УГЛЕВОДЫ,
МАКРОМОЛЕКУЛЫ,
БИОСИНТЕЗ

Редактор
М. Н. ПАСТУШЕНКО

Художник
Н. В. НОСОВ

Технический редактор
О. В. ТЮРИНА

Корректор
П. Б. ИВАНИЦКАЯ

ИБ № 1598

Сдано в набор 15.01.86. Подп. в печ.
05.06.86. Формат бумаги 60×90^{1/16}.
Бумага тип. № 1. Гарн. литератур-
ная. Печать высокая. Усл. печ. л.
46,0. Усл. кр.-огт. 46,0. Уч.-изд. л.
51,99. Тираж 15 000. Заказ № 22.
Цена 4 р. 20 к. Изд. № 2062.

Ордена «Знак Почета»
издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21,
корп. 2.

Ленинградская типография № 2 го-
ловное предприятие ордена Трудо-
вого Красного Знамени Ленинград-
ского объединения «Техническая
книга» им. Евгения Соколовой Со-
юзполиграфпрома при Государствен-
ном комитете СССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной тор-
говли. 198052, г. Ленинград, Л-52,
Измайловский проспект, 29.



COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY

The Synthesis and Reactions of Organic Compounds

CHAIRMAN AND DEPUTY CHAIRMAN OF THE EDITORIAL BOARD
SIR DEREK BARTON, F.R.S.

AND
W. DAVID OLLIS, F.R.S.

Volume 5 Biological Compounds

Edited by E. HASLAM
UNIVERSITY OF SHEFFIELD



PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 11

ЛИПИДЫ, УГЛЕВОДЫ,
МАКРОМОЛЕКУЛЫ,
БИОСИНТЕЗ

Перевод с английского

Канд. хим. наук
Л. Л. ДАНИЛОВА

и

докт. хим. наук
Э. П. СЕРЕБРЯКОВА

под редакцией акад.
Н. К. КОЧЕТКОВА

УДК 547

УДК 547

Общая органическая химия./Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 11. Липиды, углеводы, макромолекулы, биосинтез./Под ред. Е. Хаслама. — Пер. с англ./Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1986. — 736 с., ил.

Настоящий том многотомного издания, подготовленного английскими учеными, посвящен химии липидов, углеводов и высокомолекулярных соединений, а также биосинтезу соединений различных классов.

Издание предназначено для научных работников, инженеров-химиков, преподавателей и аспирантов химических и химико-технологических вузов, биохимиков и биологов.

Табл. 29. Ил. 19. Библиогр. список 1698 назв.

О 1803000000-142 свод. пл. подписных изд. 1986
050(01)-86

© 1979 Pergamon Press Ltd.

© Перевод на русский язык.
Издательство «Химия», 1986

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ 25. ХИМИЯ И БИОХИМИЯ ЛИПИДОВ	12
25.1. Жирные кислоты. Ф. Д. Ганстон	12
25.1.1. Номенклатура жирных кислот	12
25.1.2. Природные жирные кислоты	14
25.1.2.1. Насыщенные жирные кислоты	14
25.1.2.2. Моноеновые кислоты	15
25.1.2.3. Метиленразделенные полиеновые кислоты	16
25.1.2.4. Незаменимые жирные кислоты, простагландины, тромбоксаны	17
25.1.2.5. Сопряженные полиеновые кислоты	18
25.1.2.6. Кислоты ряда ацетиленов и алленов	18
25.1.2.7. Разветвленные кислоты	19
25.1.2.8. Циклические кислоты	20
25.1.2.9. Оксигенированные кислоты	20
25.1.3. Методы определения строения жирных кислот	21
25.1.3.1. Газожидкостная хроматография	22
25.1.3.2. УФ-, ИК- и КР-спектроскопия	22
25.1.3.3. Спектроскопия ЯМР	22
25.1.3.4. Масс-спектрометрия	23
25.1.3.5. Окислительное расщепление с последующим частичным гидрированием	23
25.1.3.6. Идентификация функциональных групп	24
25.1.4. Химический синтез жирных кислот	24
25.1.4.2. Синтез <i>цис</i> -моно- и -полиеновых кислот из производных ацетилена	25
25.1.4.2. Синтез кислот с помощью реакции Виттига	26
25.1.4.3. Синтез простагландинов	28
25.1.5. Биосинтез жирных кислот	28
25.1.5.1. Биосинтез пальмитиновой кислоты	28
25.1.5.2. Биосинтез жирных кислот путем удлинения углеродной цепи	30
25.1.5.3. Биосинтез моноеновых кислот	30
25.1.5.4. Биосинтез полиеновых кислот	31
25.1.5.5. Биосинтез простагландинов и тромбоксанов	32
25.1.6. Спектральные свойства жирных кислот	33
25.1.6.1. УФ-Спектроскопия	33
25.1.6.2. ИК- и КР-Спектроскопия	33
25.1.6.3. Спектроскопия ЯМР	34
25.1.6.4. Масс-спектрометрия	37
25.1.7. Каталитическое гидрирование и химическое восстановление	38
25.1.7.1. Каталитическое гидрирование	38
25.1.7.2. Химическое восстановление	41
25.1.7.3. Биохимическое восстановление	42
25.1.8. Окисление кислородом	42
25.1.8.1. «Аутоокисление»	43
25.1.8.2. Реакции с синглетным кислородом	45
25.1.8.3. Образование гидропероксидов, катализируемое ферментами	45
25.1.8.4. Реакции гидропероксидов	47
25.1.9. Другие реакции окисления	49
25.1.9.1. Эпоксидирование	49
25.1.9.2. Гидроксильрование	50
25.1.9.3. Окислительное расщепление	53
25.1.10. Прочие реакции присоединения	55
25.1.10.1. Галогенирование	55
25.1.10.2. Оксимеркурирование	56
25.1.10.3. Получение производных, содержащих азот и серу	57
25.1.10.4. Превращение алкенов (алкинов) в циклопропаны (циклопропены)	59
25.1.10.5. Реакции метатезиса	59
25.1.10.6. Другие реакции по двойным связям	60

25.1.11. <i>цис,транс</i> -Изомеризация, миграция двойной связи и циклизация, диеновый синтез и димеризация	60
25.1.11.1. <i>цис,транс</i> -Изомеризация	60
25.1.11.2. Миграция двойной связи и циклизация	61
25.1.11.3. Диеновый синтез	62
25.1.11.4. Димеризация	63
25.1.12. Реакции по карбоксильной группе	64
25.1.12.1. Гидролиз	64
25.1.12.2. Этерификация, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация	65
25.1.12.3. Получение хлорангидридов и ангидридов	67
25.1.12.4. Получение азотсодержащих производных	67
25.1.12.5. Получение производных, содержащих серу	68
25.1.12.6. Получение и реакции α -анионов карбоновых кислот	68
Литература	68
25.2. Липиды. Ф. Д. Ганстон	70
25.2.1. Строение липидов	70
25.2.1.1. Введение	70
25.2.1.2. Ацилглицерины	71
25.2.1.3. Ацильные производные других спиртов (воска, кутины и суберины, диольные липиды, цианолипиды, сложные эфиры стероидов)	72
25.2.1.4. Гликозилдиацилглицерины	73
25.2.1.5. Фосфоглицериды	74
25.2.1.6. Липиды с простой эфирной связью	76
25.2.1.7. Сфинголипиды	77
25.2.2. Анализ липидов	79
25.2.2.1. Введение	79
25.2.2.2. Определение кислот, спиртов и альдегидов	80
25.2.2.3. Определение липидов	80
25.2.2.4. Ферментативное деацилирование липидов	81
25.2.2.5. Выделение индивидуальных липидов	86
25.2.3. Синтез липидов	89
25.2.3.1. Синтез моно-, ди- и триглицеридов	89
25.2.3.2. Синтез эфиров фосфатидной кислоты	94
25.2.3.3. Синтез липидов с простой эфирной связью	97
25.2.3.4. Синтез сфинголипидов	98
25.2.4. Биосинтез липидов	101
25.2.4.1. Введение	101
25.2.4.2. Биосинтез фосфатидных кислот и диглицеридов	103
25.2.4.3. Биосинтез триглицеридов	104
25.2.4.4. Биосинтез гликозилдиацилглицеринов	104
25.2.4.5. Биосинтез фосфоглицеридов	104
25.2.4.6. Биосинтез липидов с простой эфирной связью	104
25.2.4.7. Биосинтез сфинголипидов	105
Литература	105
25.3. Мембраны и липопротейны. П. Ф. Ноулс	107
25.3.1. Биологическая роль мембран и сложность их организации	107
25.3.2. Состав биологических мембран	109
25.3.3. Липидные компоненты мембран	110
25.3.3.1. Фосфолипиды	111
25.3.3.2. Другие классы липидов	118
25.3.3.3. Смеси липидов	118
25.3.4. Белки и гликопротеины, входящие в состав мембран	121
25.3.5. Биологические мембраны	124
25.3.5.1. Локализация белков в мембранах	124
25.3.5.2. Липид-белковые взаимодействия в мембранах	124
Литература	125

26.1. Моносахариды. Л. Хаф, А. Ричардсон	127
26.1.1. Введение	127
26.1.2. Строение моносахаридов	128
26.1.3. Конформация моносахаридов	133
26.1.4. Синтез моносахаридов	137
26.1.4.1. Укорочение углеродной цепи	137
26.1.4.2. Наращивание углеродной цепи	139
26.1.4.3. Изменение конфигурации	140
26.1.5. Восстановление моносахаридов	147
26.1.6. Окисление моносахаридов	148
26.1.6.1. Получение альдоновых кислот	148
26.1.6.2. Получение альдуриновых кислот	149
26.1.6.3. Получение альдаровых кислот	150
26.1.6.4. Получение кетопроизводных моносахаридов	150
26.1.6.5. Окисление гликольной группировки	153
26.1.7. Действие кислот и оснований	155
26.1.8. Производные моносахаридов	158
26.1.8.1. Гликозиды	159
26.1.8.2. Простые эфиры и ангидросахара	165
26.1.8.3. Сложные эфиры	171
26.1.8.4. Циклические ацетали	173
26.1.9. Моносахариды, содержащие другие функциональные группы	179
26.1.9.1. Амино- и нитросахара	179
26.1.9.2. Галогенпроизводные сахаров	185
26.1.9.3. Дезоксисахара	189
26.1.9.4. Тиосахара	190
26.1.9.5. Разветвленные сахара	193
26.1.9.6. Непредельные производные сахаров	195
Литература	198
26.2. Олигосахариды. Л. Хаф, А. Ричардсон	202
26.2.1. Введение	202
26.2.2. Определение строения олигосахаридов	203
26.2.3. Синтез олигосахаридов	205
26.2.3.1. Взаимопревращения олигосахаридов	205
26.2.3.2. Синтез олигосахаридов с построением новой гликозидной связи	206
Литература	207
26.3. Полисахариды. Дж. Ф. Кеннеди, К. А. Уайт	207
26.3.1. Нахождение в природе, номенклатура и классификация полисахаридов	207
26.3.2. Методы установления строения полисахаридов	216
26.3.2.1. Метилирование	218
26.3.2.2. Частичный гидролиз	219
26.3.2.3. Периодатное окисление	219
26.3.2.4. Расщепление по Смит	221
26.3.2.5. Действие щелочей	222
26.3.2.6. Хроматографические методы	223
26.3.2.7. Масс-спектрометрия	225
26.3.2.8. Спектроскопия ЯМР	226
26.3.2.9. Электрофорез	227
26.3.2.10. Иммунохимические методы	227
26.3.2.11. Действие ферментов	233
26.3.2.12. Определение размера и формы молекул	234
26.3.3. Полисахариды растений и водорослей	234
26.3.3.1. Крахмал	238
26.3.3.2. Целлюлоза	240
26.3.3.3. Камеди	242
26.3.3.4. Слизи	244
26.3.3.5. Пектиновые вещества	

26.3.3.6. Гемичеселлюлозы	245
26.3.3.7. Другие полисахариды растений	247
26.3.3.8. Полисахариды водорослей	248
26.3.4. Полисахариды микроорганизмов	251
26.3.4.1. Тейхоевые кислоты	251
26.3.4.2. Пептидогликаны клеточной стенки (муренны)	252
26.3.4.3. Капсулярные и внеклеточные полисахариды	253
26.3.4.4. Полисахариды грибов	256
26.3.5. Зоополисахариды	257
26.3.5.1. Гликоген	257
26.3.5.2. Хитин	257
26.3.5.3. Гликозаминогликаны	258
26.3.6. Гликопротеины	263
26.3.6.1. Гликопротеины, обладающие гормональной активностью	265
26.3.6.2. Гликопротеины сыворотки и плазмы крови	267
26.3.6.3. Иммуноглобулины	269
26.3.6.4. Групповые вещества крови	272
26.3.7. Производные полисахаридов	273
26.3.7.1. Простые эфиры	273
26.3.7.2. Сложные эфиры	274
26.3.7.3. Производные красителей	274
26.3.7.4. Сшитые полисахариды	275
26.3.7.5. Нерастворимые в воде производные	275
Литература	275
26.4. Конформации полисахаридов. Д. А. Рис	282
26.4.1. Введение	282
26.4.2. Рентгеноструктурный анализ полисахаридов	282
26.4.3. Конформации полисахаридов в растворе	283
26.4.3.1. Упорядоченные состояния	285
26.4.3.2. Неупорядоченные состояния	289
26.4.4. Определение формы молекул полисахаридов в растворе	291
26.4.4.1. Ядерная магнитная релаксация	292
26.4.4.2. Переходы типа «порядок — беспорядок»	294
26.4.4.3. Описание упорядоченных конформаций в растворе	295
26.4.4.4. Описание неупорядоченных конформаций в растворе	296
26.4.5. Примеры упорядоченных конформаций полисахаридов в растворах и гелях	297
Литература	298
ЧАСТЬ 27. ОРГАНИЧЕСКИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ. П. ХОДЖ	300
27.1. Синтез органических макромолекул	300
27.1.1. Цепная полимеризация	301
27.1.2. Ступенчатая полимеризация и поликонденсация	308
27.1.3. Трехмерные сшитые полимеры	309
27.1.4. Модификация полимеров	311
27.2. Биосинтез каучука и гуттаперчи	313
27.3. Свойства полимеров	314
27.4. Применение высокомолекулярных соединений в органической химии	317
27.4.1. Хроматография	318
27.4.2. Органические реакции на полимерных носителях	323
Литература	336
ЧАСТЬ 28. БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	340
28.1. Биосинтез. Р. Томас	340
28.1.1. Введение	340
28.1.2. История исследований в области биосинтеза	341
28.1.3. Биосинтетическая классификация природных соединений	342
28.1.4. Задачи и трудности химии природных соединений	344

28.1.5. Методы биосинтетических исследований	346
28.1.6. Структурный анализ природных соединений и установление взаимосвязей между ними	351
28.1.6.1. Метаболиты аминокислот	351
28.1.6.2. Метаболиты мевалоновой кислоты	353
28.1.6.3. Метаболиты смешанного генезиса	355
28.1.6.4. Метаболиты глюкозы	358
28.1.6.5. Поликетиды, построенные на основе ацетатных и пропионатных звеньев	358
28.1.7. Некоторые аспекты биосинтетических исследований	364
28.1.7.1. Авторадиография	364
28.1.7.2. Биосинтетический подход к определению структуры	368
28.1.7.3. Реакции расщепления кольца и молекулярные перегруппировки	372
28.1.7.4. Альтернативные пути образования полициклических фенолов	382
28.1.7.5. Рацемические фенольные метаболиты	386
28.1.7.6. Окислительная конденсация и биомиметический синтез	387
28.1.8. Современное состояние и перспективы биосинтетических исследований	390
Литература	392
28.2. Фотосинтез, фиксация азота и промежуточный метаболизм. Э. Хаслам	395
28.2.1. Введение	395
28.2.2. Фотосинтез	396
28.2.3. Фиксация азота	400
28.2.4. Цикл серы	404
28.2.5. Промежуточный метаболизм и биосинтез	405
Литература	406

ЧАСТЬ 29. АЦЕТАТНЫЕ ПУТИ БИОСИНТЕЗА 407

29.1. Биосинтез поликетидов. Дж. Д. Бюлок	407
29.1.1. Введение	407
29.1.1.1. Что такое поликетиды?	407
29.1.1.2. История исследования поликетидов	412
29.1.1.3. Поликетидные звенья	413
29.1.2. Основные механизмы биосинтеза поликетидов	416
29.1.2.1. Синтаза жирных кислот	418
29.1.2.2. Поликетидсинтазы	420
29.1.2.3. Основные типы структурных вариаций в биосинтезе поликетидов	426
29.1.2.4. Превращения поликетидов	427
29.1.3. Ароматические поликетиды	430
29.1.3.1. Ароматические тетракетиды	430
29.1.3.2. Флавоноиды	437
29.1.3.3. Реакции расщепления и конденсации простых поликетидов	441
29.1.3.4. Более сложные процессы циклизации	443
29.1.3.5. Афлатоксины и их предшественники	449
29.1.3.6. Тетрациклины	452
29.1.4. Частично восстановленные поликетиды	454
29.1.4.1. Типы частичного восстановления	454
29.1.4.2. Некоторые продукты жизнедеятельности грибов	455
29.1.4.3. Макролиды и родственные антибиотики из стрептомицетов	459
29.1.5. Методы исследования биосинтеза поликетидов	465
29.1.5.1. Биологические аспекты применения меченых соединений	465
29.1.5.2. Использование радиоактивных изотопов	470
29.1.5.3. Масс-спектрометрия	474
29.1.5.4. Спектроскопия ЯМР	475
Литература	479
29.2. Биосинтез терпеноидов. Дж. Р. Хэнсон	482
29.2.1. Введение	482
29.2.2. Получение меченых производных мевалоновой кислоты	485
29.2.3. Образование изопентенилпирофосфата	488

29.2.4. Образование фарнезилпирофосфата	490
29.2.5. Образование сквалена	492
29.2.6. Биосинтез холестерина	494
29.2.7. Связь холестерина с другими стероидами	497
29.2.8. Биосинтез растительных стероидов	501
29.2.9. Биосинтез пентациклических тритерпенов	503
29.2.10. Биосинтез монотерпеноидов	505
29.2.11. Биосинтез сесквитерпеноидов	509
29.2.12. Биосинтез дитерпеноидов	514
29.2.13. Биосинтез сестертерпеноидов	518
Литература	519
29.3. Биосинтез каротиноидов и витамина А. Г. Бриттон	521
29.3.1. Биосинтез каротиноидов	521
29.3.1.1. Введение	521
29.3.1.2. Образование фитонна	522
29.3.1.3. Возрастание степени ненасыщенности	523
29.3.1.4. Циклизация и другие реакции при двойной связи в положении 1,2	525
29.3.1.5. Заключительные модификации	530
29.3.1.6. Трансформации каротиноидов в организмах животных	535
29.3.2. Биосинтез витамина А	537
29.3.2.1. Структуры витаминов А и их образование из β-каротина	537
29.3.2.2. Зрительные пигменты	538
29.3.2.3. Молекулярная биология зрения	538
Литература	539
ЧАСТЬ 30. БИОСИНТЕЗ; ОБЩИЙ ОБЗОР	540
30.1. Биосинтез алкалоидов. Р. Б. Герберт	540
30.1.1. Введение	540
30.1.2. Биосинтез пирролидиновых алкалоидов	543
30.1.2.1. Тропановые и родственные алкалоиды	543
30.1.2.2. Никотин	547
30.1.2.3. Пирролизидиновые алкалоиды	550
30.1.2.4. Фенантроиндолизидиновые алкалоиды	551
30.1.3. Биосинтез пиперидиновых и пиридиновых алкалоидов	553
30.1.3.1. Простые пиперидиновые основания	553
30.1.3.2. Алкалоиды, структурно родственные анабазину	562
30.1.3.3. Алкалоиды <i>Lythraceae</i>	563
30.1.3.4. Алкалоиды <i>Lycopodium</i>	564
30.1.3.5. Хинолизидиновые алкалоиды	565
30.1.3.6. Пиридиновые алкалоиды	568
30.1.4. Биосинтез изохинолиновых и родственных алкалоидов	568
30.1.4.1. Фенетиламины и простые изохинолины	568
30.1.4.2. Простые бензилизохинолины	573
30.1.4.3. Апорфины	575
30.1.4.4. Морфин и родственные алкалоиды	580
30.1.4.5. Протоберберин и родственные алкалоиды	582
30.1.4.6. Алкалоиды <i>Erythrina</i>	587
30.1.4.7. Хасубанонин и протостефанин	589
30.1.4.8. Колхицин	590
30.1.4.9. Гомоапорфины	591
30.1.4.10. Шельхаммеридин и цефалотаксин	592
30.1.5. Биосинтез алкалоидов <i>Amaryllidaceae</i> и алкалоидов группы мезем- брина	593
30.1.5.1. Алкалоиды <i>Amaryllidaceae</i>	593
30.1.5.2. Алкалоиды группы мезембрина	599
30.1.6. Биосинтез хинолиновых и родственных алкалоидов	601
30.1.6.1. Простые производные антралиновой кислоты	601
30.1.6.2. Фурохинолиновые алкалоиды	602
30.1.6.3. Акридиновые алкалоиды	604

30.1.6.4	Хиназолиновые алкалоиды	604
30.1.7	Биосинтез индольных алкалоидов	606
30.1.7.1	Простые производные индола	606
30.1.7.2	β -Карболииновые алкалоиды	607
30.1.7.3	Каликантин и фолликантин	608
30.1.7.4	Терпеноидно-индольные алкалоиды	608
30.1.7.5	Винкамин	615
30.1.7.6	Аппарицин и улеин	615
30.1.7.7	Алкалоиды <i>Cinchona</i>	615
30.1.7.8	Камптотедин	616
30.1.8	Биосинтез алкалоидов ипекакуаны	617
30.1.9	Биосинтез стероидных и терпеноидных алкалоидов	618
30.1.9.1	Стероидные алкалоиды	618
30.1.9.2	Терпеноидные алкалоиды	621
30.1.10	Биосинтез некоторых других алкалоидов	622
	Литература	625
30.2.	Биосинтез порфиринов, хлорофиллов и корринов. М. Ахтар П. М. Джор-	
	дан	634
30.2.1.	Введение	634
30.2.2.	Биосинтез гема	636
30.2.2.1.	Введение	636
30.2.2.2.	Биосинтез 5-аминолевулиновой кислоты	636
30.2.2.3.	Биосинтез 5-аминолевулиновой кислоты в растениях	641
30.2.2.4.	Биосинтез порфобилиногена	642
30.2.2.5.	Биосинтез уропорфириногенов I и III	643
30.2.2.6.	Превращение уропорфириногена III в копропорфириноген III	651
30.2.2.7.	Превращение копропорфириногена III в протопорфириноген IX	654
30.2.2.8.	Превращение протопорфириногена IX в протопорфирин IX	657
30.2.2.9.	Превращение протопорфирина IX в гем	658
30.2.2.10.	Образование производных гема и гемопротеинов	659
30.2.3.	Биосинтез хлорофиллов	659
30.2.3.1.	Хлорофилл <i>a</i>	659
30.2.3.2.	Хлорофилл <i>b</i>	666
30.2.3.3.	Бактериохлорофилл <i>a</i>	666
30.2.3.4.	Бактериохлорофилл <i>b</i>	667
30.2.3.5.	Бактериохлорофиллы <i>c</i> и <i>d</i> (хлорофиллы <i>Chlorobium</i>)	667
30.2.3.6.	Бактериохлорофилл <i>e</i>	670
30.2.4.	Биосинтез корринов	670
30.2.4.1.	Введение	670
30.2.4.2.	Начальные предшественники корринового ядра	672
30.2.4.3.	Роль углеродного атома C-5 молекулы АЛК в формировании корринового ядра	673
30.2.4.4.	Происхождение метильных групп корринового ядра	674
30.2.4.5.	Превращение кобириновой кислоты в витамин В ₁₂	680
30.2.4.6.	Участие витамина В ₁₂ в ферментативных реакциях	681
	Литература	685
30.3.	Метаболиты шикимовой кислоты. Э. Хаслам	
30.3.1.	Шикиматный путь биосинтеза	685
30.3.2.	Биосинтез ароматических аминокислот	693
30.3.3.	Механизмы регуляции биосинтеза	698
30.3.4.	Биосинтез изопреноидных хинонов	698
30.3.5.	Метаболизм ароматических аминокислот	702
30.3.6.	Шикиматный путь биосинтеза в высших растениях	710
30.3.7.	Биосинтез других метаболитов	719
	Литература	721
	<i>Предметный указатель</i>	725

ЧАСТЬ 25

ХИМИЯ И БИОХИМИЯ ЛИПИДОВ

25.1. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Ф. Д. ГАНСТОН (*University of St. Andrews*)

Общепринятого определения термина «липид» не существует; автор этой главы предпочитает считать липидами природные производные жирных кислот и полагает, что описание жирных кислот должно предшествовать описанию природных соединений, в состав которых они входят. Все более возрастает интерес к физиологической роли и химии липидов, поскольку установлено, что жирные кислоты являются незаменимыми компонентами пищи, структурными компонентами клеточных мембран и биогенетически связаны с простагландинами. Эти открытия были сделаны главным образом благодаря совершенствованию хроматографических и спектральных методов изучения этих соединений.

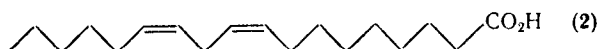
25.1.1. НОМЕНКЛАТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Многие жирные кислоты еще до полного установления их строения имели тривиальные названия, и эти названия настолько прочно утвердились в литературе, что их трудно исключить из употребления. В систематических названиях жирных кислот, основанных на номенклатуре IUPAC, отражены длина цепи, положение и природа кратных связей и наличие заместителей в их молекулах (табл. 25.1.1).

Широко используют и сокращенные обозначения, не получившие, однако, официального признания. Например, формула $20:4\ 5c8c11c14c$ означает кислоту состава C_{20} , содержащую четыре двойные связи, положение и конфигурация которых обозначены цифрами и буквами: *c* — *цис*-конфигурация, *t* — *транс*-конфигурация; тройную связь обозначают буквой *a*, двойную связь неизвестной конфигурации — буквой *e* (такое же обозначение используют при отсутствии изомерии).

Почти все природные полиеновые кислоты являются соединениями с метиленразделенными *цис*-двойными связями, так что для них достаточно указать положение только одной двойной связи. На этом принципе построена альтернативная система номенкла-

туры, в которой отсчет положения двойной связи производится от ω -метильной, а не от карбоксильной группы, и обозначается, например, $\omega 6$ или $n-6$. Так, например, для линолевой кислоты (1), строение которой может быть изображено также формулой (2), возможны следующие названия: линолевая кислота; 18:2 9c12c; 18:2 $\omega 6$; *цис,цис*-октадиен-9,12-овая кислота.



Сообщения, посвященные жирным кислотам и липидам, помимо общих химических и биохимических журналов публикуются в специализированных журналах: J. Am. Oil Chemists' Soc., Lipids, J. Lipid Res., Biochim Biophys. Acta (Lipids), Chem. Phys. Lipids, Fette Seifen Anstrichmittel, Jukagaku (J. Japanese Oil Chem. Soc.). и в обзорных выпусках: Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids (ed. R. T. Holman et al.), Advances in Lipid Research (ed. R. Paoletti and D. Kritchevsky), Topics in Lipid Chemistry (ed. F. D. Gunstone).

Список книг и обзоров по этой тематике см. в сс. [1].

Таблица 25.1.1. Жирные кислоты

Тривиальное название	Систематическое название	Сокращенное обозначение
Вакценовая	Октадецен-11-овая	18:1 11t
Календовая	Октадекатриен-8,10,12-овая	18:3 8t10t12c
Каталповая	Октадекатриен-9,11,13-овая	18:3 9t11t13c
Крепениновая	Октадецен-9-ин-12-овая	18:2 9c12a
Лауриновая	Додекановая	12:0
Линолевая	Октадекадиен-9-12-овая	18:2 9c12c
α -Линоленовая	Октадекатриен-9,12,15-овая	18:3 9c12c15c
γ -Линоленовая	Октадекатриен-6,9,12-овая	18:3 6c9c12c
Линэлаидиновая	Октадекадиен-9,12-овая	18:2 9t12t
Мальваловая ^a	—	—
Миристиновая	Тетрадекановая	14:0
Олеиновая	Октадецен-9-овая	18:1 9c
Пальмитиновая	Гексадекановая	16:0
Паринаровая	Октадекатетраен-9,11,13,15-овая	18:4 9c11t13t15c
Рициоловая	12-Гидроксиоктадецен-9-овая	12-OH 18:1 9c
Стеариновая	Октадекановая	18:0
Стеркуловая ^a	—	—
Тарировая	Октадецин-6-овая	18:1 6a
Элаидиновая	Октадецен-9-овая	18:9 9t
Элеостеариновая	Октадекатриен-9,11,13-овая	18:3 9c11t13t
Эруковая	Докозен-13-овая	22:1 13c

^a См. формулу (14).

25.1.2. ПРИРОДНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

В природе обнаружено свыше 500 жирных кислот. Часть из них широко распространена, хорошо изучена и важна в биологическом отношении. В наибольшем количестве промышленностью выпускаются [2] следующие жирные кислоты: олеиновая, линолевая, пальмитиновая, линоленовая, стеариновая, лауриновая, эруковая, миристиновая. Другую группу составляют соединения хотя и менее распространенные, но тоже широко известные и легко подвергающиеся метаболическим превращениям, характерным для жирных кислот. Имеются кислоты, содержащиеся в небольшом числе природных источников; биологическая роль этих кислот не выяснена, и они по большей части недостаточно изучены. Несмотря на это многие из них представляют определенный интерес. Большинство недавно обнаруженных кислот имеет необычное сочетание обычных (для соединений этого класса) структурных особенностей; лишь изредка в них обнаруживают новые структурные звенья.

В строении природных жирных кислот наблюдаются следующие закономерности.

1. Природные жирные кислоты, насыщенные или ненасыщенные, обычно представляют собой неразветвленные соединения с четным числом атомов углерода; однако существуют и соединения с нечетным числом атомов углерода, разветвленные и циклические.

2. Несмотря на большой диапазон возможных длин цепи (от C_2 до C_{80} и выше) наиболее распространены кислоты состава C_{16} , C_{18} , C_{20} и C_{22} .

3. Моноеновые кислоты обычно содержат *цис*-двойную связь, причем число возможных предпочтительных положений этой связи в углеродной цепи ограничено; известны также *транс*-алкеновые и алкиновые кислоты.

4. Полиеновые кислоты обычно содержат от двух до шести *цис*-двойных связей, разделенных метиленовыми группами; известны также соединения с сопряженными двойными связями.

5. Замещенные кислоты встречаются редко; тем не менее известны соединения этого ряда, содержащие в качестве заместителей гидроксильные, оксо-, эпоксигруппы или атом фтора. Оптической активностью могут обладать только разветвленные, циклические или замещенные жирные кислоты [3].

25.1.2.1. Насыщенные жирные кислоты

В табл. 25.1.2 представлены насыщенные кислоты. Низшие члены этого ряда (C_4 — C_{10}) входят в состав липидов молока; кислоты с промежуточной длиной цепи (C_8 — C_{14}) содержатся в маслах семян растений семейства *Laugaceae* и *Myristicaceae* (отсюда названия: лауриновая и миристиновая кислоты); пальмитиновая

Таблица 25.1.2 Насыщенные кислоты нормального строения и их метиловые эфиры

Число атомов углерода в молекуле	Название кислоты		Г. °		кип. tс а	
	систематическое	ринанальное	кислота	метиловый эфир	кислота	метиловый эфир
1	Метановая	Муравьиная	8,4	—	101	32
2	Этановая	Уксусная	16,6	—	118	57
3	Пропановая	Пропионовая	—20,8	—	141	80
4	Бутановая	Масляная	—5,3	—	164	103
5	Пентановая	Валериановая	—34,5	—80,7	186	127
6	Гексановая	Капроновая	—3,2	—69,6	206	151
7	Гептановая	Энантовая	—7,5	—55,7	223	174
8	Октановая	Каприловая	16,5	—36,7	240	195
9	Нонановая	Пеларгоновая	12,5	—34,3	256	214
10	Декановая	Каприновая	31,6	—12,8	271	228
11	Ундекановая	—	29,3	—11,3	284	250
12	Додекановая	Лауриновая	44,8	5,1	130 ^б	262
13	Тридекановая	—	41,8	5,8	140 ^б	—
14	Тетрадекановая	Миристиновая	54,4	19,1	149 ^б	114 ^б
15	Пентадекановая	—	52,5	19,1	158 ^б	127 ^б
16	Гексадекановая	Пальмитиновая	62,9	30,7	167 ^б	136 ^б
17	Гептадекановая	Маргариновая	61,3	29,7	175 ^б	148 ^б
18	Октадекановая	Стеариновая	70,1	37,8	184 ^б	156 ^б
19	Нонадекановая	—	69,4	38,5	—	191 ^в
20	Эйкозановая	Арахниновая	76,1	46,4	204 ^б	188 ^г
21	Генэйкозановая	—	75,2	—	—	207 ^в
22	Докозановая	Бегеновая	80,0	51,8	—	206 ^г
23	Трикозановая	—	79,6	53,9	—	—
24	Тетракозановая	Лигноцериновая	84,2	57,4	—	222 ^г
25	Пентакозановая	—	83,5	59,5	—	—
26	Гексакозановая	Церотиновая	87,8	63,5	—	237 ^г
27	Гептакозановая	—	87,6	64,6	—	—
28	Октакозановая	Монтановая	90,9	67,5	—	—
29	Нонакозановая	—	90,4	68,8	—	—
30	Гриаконтановая	Мелиссовая	93,6	71,5	—	—

^а При 760 мм рт. ст. ^б При 1 мм рт. ст. ^в При 4 мм рт. ст. ^г При 2 мм рт. ст.

(наиболее распространенная среди насыщенных кислот) и стеариновая кислоты присутствуют в большинстве растительных и животных жиров.

25.1.2.2. Моноеновые кислоты

Известно более ста моноеновых жирных кислот. Типичным представителем этого класса соединений является олеиновая кислота (3); она наиболее распространена и изучена. Ее выделяют из богатых ею источников, например из оливкового масла.

